

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-155610

(43)Date of publication of application : 20.06.1995

(51)Int.Cl.

B01J 29/12

C10G 45/12

C10G 45/40

C10G 45/54

(21)Application number : 05-325792

(71)Applicant : NIPPON OIL CO LTD

(22)Date of filing : 01.12.1993

(72)Inventor : ENOMOTO TOSHIYUKI
NAKATSUKA YASUO
WAKU TOSHIO

(54) HYDROGENATION CATALYST AND METHOD OF HYDROCARBON OIL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a catalyst enhanced in hydrogenation activity converting unsaturated hydrocarbon or aromatic hydrocarbon in hydrocarbon oil to saturated hydrocarbon, low in the ratio of hydrocracking and having high resistance against impurities such as a sulfur compd., a nitrogen compd. or the like and a hydrocarbon oil hydrogenating method using the catalyst.

CONSTITUTION: A hydrogenating catalyst of hydrocarbon oil is obtained by supporting at least one kind of a metal belonging to the group VIII on a carrier containing Y-zeolite wherein the content of alkali metal and/or alkaline earth metal is below 0.3wt.%, the length of a unit lattice is 24.40-24.60 Å and a silica/ alumina ratio is 4-10. Hydrocarbon oil is hydrogenated in the presence of the catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-155610

(43) 公開日 平成7年(1995)6月20日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| B 0 1 J 29/12 | X | 9343-4G | | |
| C 1 0 G 45/12 | A | 2115-4H | | |
| 45/40 | | 2115-4H | | |
| 45/54 | | 2115-4H | | |

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平5-325792 | (71) 出願人 | 000004444 日本石油株式会社 東京都港区西新橋1丁目3番12号 |
| (22) 出願日 | 平成5年(1993)12月1日 | (72) 発明者 | 榎本 敏行 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地日本石油 株式会社中央技術研究所内 |
| | | (72) 発明者 | 中塚 康夫 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地日本石油 株式会社中央技術研究所内 |
| | | (72) 発明者 | 和久 俊雄 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地日本石油 株式会社中央技術研究所内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 伊東 辰雄 (外1名) |

(54) 【発明の名称】 炭化水素油の水素化触媒およびそれを用いた水素化方法

(57) 【要約】

【目的】 炭化水素油中の不飽和炭化水素や芳香族炭化水素を飽和炭化水素に転化する水素化活性が高く、水素化分解の割合が低く、かつ硫黄化合物や窒素化合物等の不純物に対して耐性の高い触媒および該触媒を用いた炭化水素油の水素化方法を提供する。

【構成】 アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の含有量が0.3重量%未満、単位格子の長さが24.40～24.60オングストローム、かつシリカ／アルミナ比が4～10であるY型ゼオライトを含有する担体に、少なくとも1種の第VIII族金属を担持させたことを特徴とする炭化水素油の水素化触媒、並びに該触媒の存在下で、炭化水素油を水素化させることを特徴とする炭化水素油の水素化方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の含有量が 0.3 重量%未満、単位格子の長さが 24.40～24.60 オングストローム、かつシリカ／アルミナ比が 4～10 である Y 型ゼオライトを含有する担体に、少なくとも 1 種の第 VIII 族金属を担持させたことを特徴とする炭化水素油の水素化触媒。

【請求項 2】 アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の含有量が 0.3 重量%未満、単位格子の長さが 24.40～24.60 オングストローム、かつシリカ／アルミナ比が 4～10 である Y 型ゼオライトを含有する担体に、少なくとも 1 種の第 VIII 族金属を担持させた触媒の存在下で、炭化水素油を水素化させることを特徴とする炭化水素油の水素化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は炭化水素油の水素化用触媒および該触媒を用いた炭化水素油、特に炭化水素油中の芳香族炭化水素を水素化する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 炭化水素油中の不飽和炭化水素は、飽和炭化水素に比べ化学的に反応性に富むため酸化等の反応を起こしやすく、経時劣化の原因になっている。特に軽油の場合、不飽和炭化水素、芳香族炭化水素は着色などの経時劣化の原因となるだけでなく、セタン価を大きく低下させる。また、近年、環境保護の立場から、ディーゼル機関の排ガス浄化のために芳香族炭化水素の低減が強く求められている。灯油の場合も煙点の低下等の問題の原因となる。このため不飽和炭化水素、芳香族炭化水素を除去することが望ましい。

【0003】 これらの不飽和炭化水素および芳香族炭化水素は水素化触媒を用いた水素化処理により、飽和炭化水素に転化される。この水素化触媒の中で、第 VIII 族貴金属を安定な担体に担持した触媒は、一般に水素化活性は高いものの、炭化水素からなる油中の硫黄化合物および／または窒素化合物によって被毒を受け、失活してしまうという欠点がある。

【0004】 この欠点に対処するために、ゼオライトを担体に用いて、水素化処理を行なう試みがなされている。しかしながら、ゼオライトは水素化分解反応の高活性な触媒であるため、目的とする水素化処理において水素化分解反応が併発する。灯油、軽油留分の水素化処理において水素化分解反応が起こると有用な灯油、軽油留分が減少し、ガス、ナフサが生成するため、水素化分解を抑制する必要がある。日本公開特許公報（特開昭 64-66292 号公報）では、単位格子の長さが 24.20～24.30 オングストローム、シリカ／アルミナ比が少なくとも 2.5 の Y 型ゼオライトに第 VIII 族貴金属を担持した触媒を用いて水素化処理を行なう方法が開示さ

れている。また、欧州特許（EP 519573 号）には、単位格子の長さが 24.65 オングストローム未満、シリカ／アルミナ比が 5 より大、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の含有量が 0.3 重量%未満の Y 型ゼオライトを、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水溶液と接触させ、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の含量を処理前の 1.5 倍より大にする処理を行なったゼオライトに第 VIII 族貴金属を担持した触媒を用いた水素化処理法が開示されている。

【0005】 しかし、これらの方法は、原料油中に共存する硫黄化合物、窒素化合物により触媒の被毒の抑制が不十分であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、炭化水素油中の不飽和炭化水素や芳香族炭化水素を飽和炭化水素に転化する水素化活性が高く、水素化分解の割合が低く、かつ硫黄化合物や窒素化合物等の不純物に対して耐性の高い触媒および該触媒を用いた炭化水素油の水素化方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記した従来の課題を解決するために鋭意研究をした結果、特定の単位格子の長さ、シリカ／アルミナ比、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属含有量が一定範囲にある Y 型ゼオライトに、第 VIII 族金属を担持させた触媒が炭化水素油中の不飽和炭化水素や芳香族炭化水素を飽和炭化水素に転化する水素化活性が高く、水素化分解の割合が低く、かつ硫黄化合物や窒素化合物等の不純物に対して耐性が高くできることを見出し、本発明を完成した。

【0008】 すなわち、本発明はアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の含有量が 0.3 重量%未満、単位格子の長さが 24.0～24.60 オングストローム、かつシリカ／アルミナ比が 4～10 である Y 型ゼオライトを含有する担体に、少なくとも一種の第 VIII 族金属を担持させたことを特徴とする炭化水素油の水素化触媒に関する。

【0009】 また、本発明はアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の含有量が 0.3 重量%未満、単位格子の長さが 24.0～24.60 オングストローム、かつシリカ／アルミナ比が 4～10 である Y 型ゼオライトを含有する担体に、少なくとも一種の第 VIII 族金属を担持させた触媒の存在下で、炭化水素油を水素化させることを特徴とする炭化水素油の水素化方法に関する。

【0010】 本発明の触媒担体に用いるゼオライトは Y 型ゼオライトである。そのゼオライトの単位格子の長さは 24.40～24.60 オングストローム、好ましくは 24.41～24.55 オングストローム、さらに好ましくは 24.42～24.50 オングストロームである。

【0011】シリカ／アルミナ比は4～10、好ましくは5～9、さらに好ましくは6～8である。

【0012】アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の含有量は0.3重量%未満、好ましくは0.01～0.28重量%である。

【0013】単位格子の長さ、シリカ／アルミナ比ならびにアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の含有量がこの範囲外であると耐硫黄性が劣り、芳香族化合物の水素化活性も劣る。

【0014】本発明で用いられるY型ゼオライトの製造法は特に限定されるものではないが、Y型ゼオライトを調製後、必要ならば脱アルミ処理によって高シリカ化して製造する。脱アルミ処理としてはスチーミング、焼成、酸処理をはじめとする化学処理が挙げられる。

【0015】本発明で用いられる第VIII族金属は、周期律表第VIII族に属する金属すべてであるが、好ましくはRu、Rh、Pd、Os、Ir、Ptであり、さらに好ましくはRu、Rh、Pd、Ptであり、特に好ましくはPd、Ptである。これらの金属は単独で用いてもよく、また2種以上を混合して用いてもよい。これらの金属の担持量は、好ましくは0.05重量%以上、10重量%以下であり、さらに好ましくは0.1重量%以上、5重量%以下である。これらの金属は通常行なわれる任意の方法で担持できる。具体的にはイオン交換法、含浸法、気相担持法等が挙げられる。好ましい原料は担持法によって異なるが、イオン交換法、含浸法の場合は、例えば塩化物、硝酸塩、酢酸塩、クロロアンミン錯体等が挙げられる。気相担持法では蒸気圧を持つカルボニル化合物が好ましく用いられる。

【0016】本発明の触媒のバインダーとしては、特に制限はないが、例えばアルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、その他の金属酸化物が挙げられる。その中でアルミナが好ましい。

【0017】本発明の触媒は、通常、焼成処理を行なう。焼成温度は300～900℃が好ましく、450～750℃が特に好ましい。また、必須条件ではないが、前処理として水素還元を行なうことが好ましい。

【0018】本発明で用いる炭化水素油（原料油）は沸点130～520℃の範囲の石油蒸留留分が好ましい。例えば、灯油、軽油および接触分解により得られるサイクルオイル等が挙げられる。本発明の触媒は、硫黄含有量0.2重量%以下、窒素含有量0.01重量%以下の原料油を処理可能であるが、原料油は予め脱硫、脱窒素処理を行ない、硫黄化合物、窒素化合物を低減し、触媒の被毒を最小限に止めることが望ましい。

【0019】本発明で行なわれる水素化処理は常圧下で

行なうこともできるが、加圧下で行なうことが望ましい。好ましくは250気圧以下、さらに好ましくは20～200気圧、特に好ましくは40～100気圧である。また、反応温度は通常150～370℃、好ましくは200～350℃、特に好ましくは220～340℃で行なわれる。LHSVは0.05～10hr⁻¹が好ましくは、さらに好ましくは0.1～5hr⁻¹である。水素／原料油比は、100Nl／1～2000Nl／1、好ましくは200Nl／1～1500Nl／1である。

【0020】

【実施例】以下、実施例等に基づき本発明を具体的に説明する。

【0021】実施例1

単位格子の長さが24.42オングストローム、シリカ／アルミナ比が8.0、Na含量が0.19重量%の酸型のY型ゼオライトを、テトラアンミン白金(II)クロリドの水溶液に入れ、80℃で2hrイオン交換し、1晩放置した後、洗浄、乾燥し、700℃で3hr焼成を行なった。この触媒を希硝酸で開膠したペーマイトゲル40重量%と混合、押出し成型し、700℃で3hr焼成した。その後、水素気流中、400℃で還元した。Ptの担持量は1重量%であった。

【0022】上記の触媒を、表1に示すような量の硫黄、窒素、芳香族分、ナフサ留分を含有した軽油を原料油として、固定床流通系反応装置を用いて、反応温度280℃、LHSV2hr⁻¹、水素分圧50kg／cm²、水素／油比420Nl／1の条件で水素化反応を行なった。得られた生成油の組成を表1に示した。

【0023】実施例2

単位格子の長さが24.43オングストローム、シリカ／アルミナ比が7.8、Na含量が0.15重量%のアンモニウム型のY型ゼオライトを、テトラアンミンパラジウム(II)クロリドの水溶液に入れ、以下、実施例1と同様に触媒調製を行ない、パラジウムを担持した触媒を得た。Pdの担持量は1重量%であった。この触媒を用いて実施例1と同様に水素化反応を行なった。得られた生成油の組成を表1に示した。

【0024】比較例1

単位格子の長さが24.25オングストローム、シリカ／アルミナ比が41.0、Na含量が0.3重量%の酸型のY型ゼオライトを用いた他は、実施例1と同様に触媒を調製した。この触媒を用いて実施例1と同様に水素化反応を行なった。得られた生成油の組成を表1に示した。

【0025】

【表1】

5

6

| | 原料油 | 実施例 1 | 実施例 2 | 比較例 |
|--------------|-----|-------|-------|-----|
| 硫黄濃度 (ppm) | 480 | 105 | 78 | 210 |
| 窒素濃度 (ppm) | 45 | 3 | 3 | 10 |
| 芳香族含量 (wt %) | 27 | 9 | 6 | 21 |
| ナフサ含量 (wt %) | 0.9 | 1.8 | 1.8 | 2.0 |

【0026】

【発明の効果】本発明の触媒は、炭化水素油中の不飽和炭化水素や芳香族炭化水素を飽和炭化水素に転化する水素化活性が高く、水素化分解の割合が低く、かつ硫黄化

10 合物や窒素化合物等の不純物に対して耐性が高い。従って、本発明の触媒は、炭化水素油の水素化触媒として好適に用いられる。

20

30

40

50